



特 許 願 49 4 24

特許庁長官殿

発 明 の 名 称

硬質塩化ビニル樹脂組成物

発 明 者

茨城県下館市大字小川1500番地
日立化成工業株式会社 下館研究所内
中 東 三 嘉 (他1名)

特 許 出 願 人

郵便番号 100
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 称 (445) 日立化成工業株式会社 特許庁
代 表 者 藤 久 保 三 郎

代 理 人

郵便番号 100
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所
名 称 (445) 日立化成工業株式会社 特許庁
代 表 者 藤 久 保 三 郎

添 付 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書 1 冊 (2) 図 面 1 冊 2 枚
(3) 発 明 書 1 冊 (4) 特 許 願 本 1 冊

49-045538

明 細 書

1. 発明の名称

硬質塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

塩化ビニル系樹脂に対して AAS 樹脂または AMAS 樹脂 5～20 重量部と表面処理を施した平均粒径 0.01～0.5 μm の膨脹炭酸カルシウム 1～10 重量部とを併用配合した。

粉末押出成形用耐衝撃性硬質塩化ビニル樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

硬質塩化ビニル樹脂は機械的、化学的性質が優れているので、工業材料、建築材料、雑貨品と多岐にわたって使用されているが、耐衝撃性が低いという欠点を有している。

この欠点を補う目的で ABS、MBS、EVA、ポリマー、塩素化ポリエチレン（以下 OPE と略す）等の衝撃改良剤を添加する方法が一般に行われている。しかしこれらの衝撃改良剤は ABS、MBS の場合には耐候性に乏しく、従って衝撃

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-12849

④ 公開日 昭51. (1976) 1.31

② 特願昭 49-45538

③ 出願日 昭49. (1974) 4.24

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

7438 48
7333 48

⑤ 日本分類

250C121.11
250C318.11

⑥ Int. Cl²

C08L 27/06
(C08L 27/06
C08L 55/02)

改良効果の持続性に懸念があり、また OPE、EVA はそれぞれ引張強さの維持、および価格面で懸念があるなどの欠点を有している。

これらの問題を解決するために衝撃改良剤として、耐候性に優れたアクリロニトリブチルアクリレート-スチレンあるいはアクリロニトリル-メチルメタアクリレート-ブチルアクリレート-スチレン共重合体系の AAS 樹脂、AMAS 樹脂の使用を検討したが、ABS 樹脂、MBS 樹脂に比較して 2 次転移温度が高いため、衝撃改良効果の低いことがわかった。その上衝撃改良剤の改良効果は改良剤の塩化ビニル樹脂中への分散、即ち材料の混練の良否によつて大きく左右されるため、粉末押出成形のように十分な混練が比較的得にくい成形法の場合には、十分な混練を行い得るロールプレス成形およびペレットを使用した場合の押出成形等に比較して、衝撃改良効果が低くなることが知られており、AAS 樹脂、AMAS 樹脂の場合特にこの傾向の大きいことが明らかになった。

本発明はこの点を解決せんとするもので、塩化

ビニル樹脂の粉末押出成形のように十分な混練が比較的得にくい成形法において、衝撃改良剤としてはアクリロニトリル-ブチルアクリレート-スチレンあるいはアクリロニトリル-メチルメタアクリレート-ブチルアクリレート-スチレン共重合体系樹脂を、混練の不足を補う目的の分散剤としては脂肪酸、樹脂酸、その他有機酸またはこれらの塩、エステル、および塩化ビニル樹脂の稀薄溶液で表面処理した、平均粒径 $0.01 \sim 0.5 \mu$ の膠質炭酸カルシウムを併用することを特徴とする。

即ち、AA8樹脂あるいはAMAS樹脂は粒径 $0.5 \sim 1 \mu$ の粒子（以下1次粒子と呼称）が凝集して $100 \sim 200 \mu$ 程度の粒子（以下2次粒子と呼称）を形成しており、衝撃改良効果は2次粒子が混練時に受ける剪断力および熱によつて1次粒子に壊裂し、均一に塩化ビニル樹脂中に分散された時あるいは更に混練が進んで、改良剤が塩化ビニル樹脂中で網状構造を形成した時に発揮されることが、電子顕微鏡による観察の結果からわかった。

- 3 -

処理を施していない、即ちPVOとの親和性が低い場合には、本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物は得られない。

本発明において塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニル重合体または塩化ビニルを主体とした共重合体など一般に市販使用されている塩化ビニル系樹脂が使用でき、AA8樹脂あるいはAMAS樹脂としては、アクリル酸ブチルエステルの重合体またはアクリル酸ブチルエステルにスチレンモノマー等を共重合して得られる共重合体をラテックスとして、これにアクリロニトリル、メチルメタアクリレート、スチレンなどのモノマーをグラフト重合させたもの、あるいはその他の方法で重合させた3元あるいは4元共重合体を使用できる。

分散剤としては前述のような平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu$ の範囲でしかも塩化ビニル樹脂との親和性を増すためにその表面を脂肪酸、樹脂酸、その他有機酸またはこれらの塩エステルおよび塩化ビニル樹脂の稀薄溶液で表面処理した炭酸カルシウムのみが使用できる。またその他本発明組成物に

- 5 -

特開 昭51-12849 (2)

しかし粉末押出成形のように十分な混練の比較得にくい場合には、改良剤を1次粒子まで壊裂させ、均一に分散させることは困難である。そこで発明者らは改良剤の1次粒子への壊裂を促進する目的で、前述のような表面処理を施した炭酸カルシウムを分散剤として使用し、粉末押出成形および十分な混練が得られるローラープレス成形を行つた結果、前者の場合にのみ改良剤と分散剤を併用することにより相乗的に衝撃強さが向上することを見出した。これは分散剤として使用した表面処理膠質炭酸カルシウムが、塩化ビニル樹脂の見掛け溶融粘度を上げる結果、改良剤に加わる剪断力が大きくなり、1次粒子への壊裂、均質分散が促進され、しかも炭酸カルシウム自身は表面処理をして塩化ビニル樹脂との親和性を与えてあるので、耐衝撃性に悪影響をおよぼさないことによるものと考えられるが、正確な機構は解明していない。

また分散剤として使用する炭酸カルシウムの平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu$ 以外の場合あるいは表面

- 4 -

使用できる添加物としては、安定剤には三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜硫酸鉛、塩基性亜硫酸鉛などの無機塩、二塩基性ステアリン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、ステアリン酸鉛ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウムその他の金属石鹸、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレート含硫黄有機錫、その他の有機錫化合物、複合安定剤、非金属安定剤などがあり、滑剤としては、高級脂肪酸、およびそのエステル、アミドあるいは、パラフィン、ワックスなどがある。安定剤、滑剤は一般に市販されているもので、使用法も一般に行われているように1種または2種以上を併用できる。

本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物において、塩化ビニル樹脂100重量部に対し、AA8樹脂、AMAS樹脂は5~20重量部、分散剤としての表面処理を施した膠質炭酸カルシウムは1~10重量部の範囲であり、この範囲外の添加量では衝撃強さは改良できても引張強さ、成形性

- 6 -

などが低下し、実用に耐えない組成物しか得られない。また安定剤、滑剤などの添加量は、通常使用されている範囲で使用できる。

塩化ビニル樹脂に対して A A 8 樹脂あるいは A M A 8 樹脂、表面処理膠質炭酸カルシウム、安定剤および滑剤などの添加方法としては、塩化ビニル樹脂と添加剤を一箱に直接押出機に投入し押出成形する方法、およびヘンシエルミキサーなどのミキサーを使用して 50 ~ 1600 でドライブレンドしたものを押出機に投入し押出成形する方法が使用できる。

このようにして得られた本発明による粉末押出成形用硬質塩化ビニル樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂に A A 8 樹脂あるいは A M A 8 樹脂を添加する際に、表面処理膠質炭酸カルシウムを添加しない樹脂組成物と比較し、衝撃強さが著しく優れ、他の物性は同等程度のものが得られる。

実施例 1.

市販の塩化ビニル樹脂 ($\bar{P} = 1050$) 100kg、高級脂肪酸の金属塩で表面処理した平均粒径 0.05μ

- 7 -

強さが向上している。

しかしローラープレスによる組成物 (d) の場合には相乗効果は認められない。これはローラーにより改良剤の破壊、分散が十分行われるので、分散剤を併用しない場合でも改良剤の衝撃改良能力が極限まで発揮されているためと考えられる。

表 - 1

組成物	配合割合		成形法	シャルピー衝撃強さ (JIS K 7111 Vノック) ($E_g \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)
	A A 8 樹脂 (重量部)	表面処理炭酸カルシウム (重量部)		
A (本発明による組成物)	10	5	粉末押出	25.5
B	10	0	"	18.1
C	0	5	"	8.2
D	0	0	"	6.5
E	10	5	ローラープレス	22.9
F	10	0	"	22.5
G	0	5	"	8.8
H	0	0	"	6.7

実施例 2

実施例 1 の組成物 (A) において平均粒径 0.01 μ

- 9 -

特開 昭 51-12849 (3)

の膠質炭酸カルシウム 3 kg、A A 8 樹脂 10 kg、三塩基性硫酸鉛 0.8 kg、ステアリン酸鉛 2 kg、ステアリン酸 0.1 kg を、350 ℓ ヘンシエル型高速ミキサーで 1500 まで自然昇温させながら予備混合し、2 軸押出機により口径 150 mm のパイプに成形したものを組成物 (A) とする。

そして組成物 (A) のうち炭酸カルシウムを添加していないパイプを組成物 (B)、A A 8 樹脂を添加していないパイプを組成物 (C)、炭酸カルシウム、A A 8 樹脂共に添加していないパイプを組成物 (D) とする。

また予備混合して得られた混合物 200 gr を 180 ~ 1850 の 8 インチロールで 5 分間混練し、1800 ~ 110 kg/cm² で 10 分間プレスして得られた厚さ 3 mm のシートを組成物 (E)、このうち炭酸カルシウムを添加していないシートを組成物 (F)、A A 8 樹脂を添加していないシートを組成物 (G)、両者共に添加していないシートを組成物 (H) とする。以上 8 種類の組成物の性質は表 - 1 の通りで、本発明による組成物 (A) は表面処理膠質炭酸カルシウムと A A 8 樹脂との相乗効果により衝撃

- 8 -

の表面処理膠質炭酸カルシウムの代わりに、0.08 μ の表面処理膠質炭酸カルシウムを使用した組成物 (I)、平均粒径 0.08 μ で無処理の膠質炭酸カルシウムを使用した組成物 (J)、および平均粒径 2.5 μ の表面処理炭酸カルシウムを使用した組成物 (K)、の衝撃強さは表 - 2 の通りである。

表 - 2

組成物	配合割合		シャルピー衝撃強さ ($E_g \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)
	A A 8 樹脂 (重量部)	CaCO ₃ (重量部)	
I (本発明による組成物)	10	(表面処理炭酸カルシウム、平均粒径 0.08 μ) 5	22.8
J	10	(無処理炭酸カルシウム、平均粒径 0.08 μ) 5	12.7
K	10	(表面処理炭酸カルシウム、平均粒径 2.5 μ) 5	14.6

実施例 5

実施例 1 の組成物 (A) 組成物 (D) および組成物 (A) において、A A 8 樹脂の代わりに市販の A A 8 樹脂系改良剤を使用した組成物 (A') を、V.E-2 型ウエザーメーターで 12.0 時間紫外線照射した後のシャルピー衝撃強さを表 - 3 に示す。

- 10 -

組 成	配 合 割 合			シャルビー衝撃強度		
	AAS 樹脂 (重量部)	ABS 樹脂 (重量部)	表面処理 型 CaCO ₃ (重量部)	照射前 (K _g -cm/cm)	原 封 120時間後 (K _g -cm/cm)	強 度 保持率 (%)
A (本発明による) 組成物	10	0	5	23.5	18.4	78.4
D	10	0	0	12.6	14.1	80.2
K	0	10	0	5.10	2.5	50.0

本発明による組成物は、衝撃改良剤として適用したAAS樹脂の耐候性を損うことなく補強されており、従来一般に行われているABS樹脂系改良剤を使用した組成物よりも耐候性に優れている。

代理人弁理士 薄 田 利



前期以外の発明者

住 所 茨城県下館市大字小川1500番地
日立化成工業株式会社 下館研究所内
氏 名 林 博 文

- 1 1 -

住 所 変 更 届

昭和 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 (44) 昭昭49-45538号

2. 住所を変更した者

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

新住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

名 称(445) 日立化成工業株式会社

代表者 高 木 正

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

氏 名 (7237) 弁理士 薄 田 利 幸

